(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 96/15102

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

23. Mai 1996 (23.05.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/04312

A3

(22) Internationales Anmeldedatum: 3. November 1995 (03.11.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 40 055.1 195 19 895.6 10. November 1994 (10.11.94) DE

31. Mai 1995 (31.05.95)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOLDERBAUM, Martin [DE/DE]; Maudacher Strasse 366, D-67065 Ludwigshafen (DE). AUMÜLLER, Alexander [DE/DE]; Rieslingweg 25, D-67435 Neustadt (DE). TRAUTH, Hubert [DE/DE]; Milanstrasse 6, D-67373 Dudenhofen (DE). VOIT, Guido [DE/DE]; Zentgrafenstrasse 41, D-69198 Schriesheim (DE). SPERLING, Karin [DE/DE]; Im Kirchenstück 12, D-67433 Neustadt (DE). KRAUSE, Alfred [DE/DE]; Im Sankt-Klara-Klosterweg 2d, D-67346 Speyer (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 25. Juli 1996 (25.07.96)

- (54) Title: 2-CYANOACRYLIC ACID ESTERS
- (54) Bezeichnung: 2-CYANACRYLSÄUREESTER

(57) Abstract

Described 2-cyanoacrylic acid esters (I) in which the groups are defined as follows: R1 and R2 are hydrogen or a group with an isocyclic or heterocyclic ring system having at least one iso-aromatic hetero-aromatic nucleus. whereby one of the groups R1 and R2 must be different from hydrogen, n is from 2 to 10, X in the case when n = 2is a group of the formula (II) in which m is from 2 to 8, X

$$\begin{pmatrix} R^1 \\ R^2 \end{pmatrix} C = C \begin{pmatrix} CO - O \\ CN \end{pmatrix} X \qquad (I)$$

$$- \underbrace{\qquad \qquad \qquad }_{N-(CH_2)_m-N} - \underbrace{\qquad \qquad }_{N}$$

in the case when n > 2 is an n-hydric aliphatic or cycloaliphatic polyol group with 3 to 20 C-atoms, whereby the cycloaliphatic polyol group may include 1 to 2 hetero-atoms and the aliphatic polyol group may include up to 8 non-adjacent oxygen atoms, sulphur atoms, imino groups or C_1 - C_4 alkylimino groups in the carbon chain. Compounds of the formula (I) are suitable for use as light-protection agents.

(57) Zusammenfassung

Neue 2-Cyanacrylsäureester (I), wobei die Reste folgende Bedeutung haben: R^1 und R^2 Wasserstoff oder ein Rest mit einem iso- oder heterocyclischen Ringsystem mit mindestens einem iso- oder heteroaromatischen Kern, wobei einer der Reste R^1 oder R^2 von Wasserstoff verschieden sein muß, n=2 bis 10, X für n=2 ein Rest der Formel (II), wobei m=2 bis 8 ist, X für n>2 der Rest eines n-wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols mit 3 - 20 C-Atomen, wobei ein cycloaliphatischer Rest auch 1 bis 2 Heteroatome enthalten kann und ein aliphatischer Rest durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome, Imino- oder C_1 - C_4 -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann. Die Verbindungen (I) dienen als Lichtschutzmittel.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neusceland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	rf	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumanien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	Ц	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dinemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Ushekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Inte onal Application No PCT/EP 95/04312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
1PC 6 C07C255/23 C07C255/30 C07C255/41 C09K15/16 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C C09K IPC 6 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. A FR,A,1 381 743 (E.I. DU PONT DE NEMOURS 1-7,9-16 AND COMPANY) 22 March 1965 POLYMER SCIENCE U.S.S.R., A 1-7,9-16 vol. 15, no. 5, May 1974, pages 1165-1177, XP002002710 TEMCHIN, YU.I. ET AL.: "Study of photo-stabilizer efficiencies for polymers by accelerated methods* compound 27 -/--Further documents are listed in the continuation of box C. X Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cred to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person shilled in the art. *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed '&' document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 29. 05. 96 10 May 1996 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2230 HV Ripswik Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Janus, S

3

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Inh conal Application No
PCT/EP 95/04312

		PCT/EP 95/04312		
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 79, no. 21, 26 November 1973 Columbus, Ohio, US; abstract no. 126130k, BURMISTROVA, R.S. & POPOVA, Z.G.: "Cyano derivatives of acrylic acid" page 373; XP002002711 see abstract & SU,A,390 070 11 July 1973	1-7,9-16		
A	WO,A,94 15907 (EUROTAX LIMITED ;DYATLOV VALERY ALEXANDROVICH (RU); KATZ GEORGY AR) 21 July 1994	1-7,9-16		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 494 (C-651), 8 November 1989 & JP,A,01 197464 (MATSUMOTO SEIYAKU KOGYO KK), 9 August 1989, see abstract	1-16		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 287 (C-314), 14 November 1985 & JP,A,60 133082 (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 16 July 1985, see abstract	1~16		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 267 (C-310), 24 October 1985 & JP,A,60 115676 (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 22 June 1985, see abstract	1-16		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8, no. 122 (C-227), 8 June 1984 & JP,A,59 036177 (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 28 February 1984, see abstract	1-16		

3

International application No.

PCT/EP/04312

Box I	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)
This inte	ernational search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:
1.	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.	Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3.	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Box II	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)
This Inte	ernational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
Fo	or Further information, please see accompanying sheet./.
1. X	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.	As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Remark	on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. No protest accompanied the payment of additional search fees.

PCT/EP/95/04312

The different inventions are:

- Claims 1-7 and 9-16 (in part): compounds of the general formula

 (I) in which n = 2 and X is a radical of formula II, a method for producing them and their use as light protectives or stabilizers;
- 2. Claims 1-7 and 9-16 (in part) and also 8: compounds of the general formula (I) in which n > 2 and X is the radical of a polyol, a method for producing them and their use as light protectives or stabilizers.

Reasoning

Prior art has disclosed a number of bis(2-cyanoacrylic acid esters) (cf. the citations in the partial report). The claimed subject matter therefore represents solutions to the following problems:

- 1. providing other bis(2-cyanoacrylic acid esters) and
- 2. providing 2-cyanoacrylic acid esters of multivalent alcohols.

Although these two groups of compounds are regarded as alternatives to the known compounds, they cannot be viewed as being linked by a single general inventive concept.

One should note also the PCT Examination Guidelines, Chapter III, paragraph 7.4a; in the present case there is no recognizable "essential structural element" for the entire formula (1).

Information on patent family members

Ina .onal Application No PCT/EP 95/04312

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR-A-1381743	22-03-65	GB-A-	1048348	
WO-A-9415907	21-07-94	AU-B-	5714294	15-08-94
		CA-A-	2153342	21-07-94
		EP-A-	0682651	22-11-95
		PL-A-	310073	27-11-95
		AU-B-	5714194	15-08-94
		EP-A-	0682513	22-11-95
		WO-A-	9415590	21-07-94
		PL-A-	310072	27-11-95

Form PCT/ISA/218 (petent family snnex) (July 1992)

Inte. onales Aktenzeichen PCT/EP 95/04312

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C07C255/23 C07C255/30 C07C255/41 C09K15/16 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestpriifstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C07C C09K Recherchierte aber micht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegnife) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. A FR,A,1 381 743 (E.I. DU PONT DE NEMOURS 1-7.9-16 AND COMPANY) 22.März 1965 A POLYMER SCIENCE U.S.S.R., 1-7.9-16 Bd. 15, Nr. 5, Mai 1974, Seiten 1165-1177, XP002002710 TEMCHIN, YU.I. ET AL.: "Study of photo-stabilizer efficiencies for polymers by accelerated methods" Vgl. Verbindung 27 -/--Weitere Veröffentlichungen and der Fortsetzung von Feld C zu X Siehe Anhang Patentfamilie Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindt kann allem aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffendichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden - y-soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffendichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindur kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffendlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffendlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist ausee(ubrt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 2 9.05.96 10.Mai 1996 Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2220 HV Riproph Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Janus, S

3

Ints. .onales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04312

	PC1	/EP 95/04312			
C.(Fortsetz)	(Fortstring) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategone*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden	Teile Betr. Anspruch Nr.			
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 79, no. 21, 26.November 1973 Columbus, Ohio, US; abstract no. 126130k, BURMISTROVA, R.S. & POPOVA, Z.G.: "Cyano derivatives of acrylic acid" Seite 373; XP002002711 siehe Zusammenfassung & SU,A,390 070 11.Juli 1973	1-7,9-16			
A	WO,A,94 15907 (EUROTAX LIMITED ;DYATLOV VALERY ALEXANDROVICH (RU); KATZ GEORGY AR) 21.Juli 1994	1-7,9-16			
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 494 (C-651), 8.November 1989 & JP,A,01 197464 (MATSUMOTO SEIYAKU KOGYO KK), 9.August 1989, siehe Zusammenfassung	1-16			
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 287 (C-314), 14.November 1985 & JP,A,60 133082 (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 16.Juli 1985, siehe Zusammenfassung	1-16			
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 267 (C-310), 24.0ktober 1985 & JP,A,60 115676 (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 22.Juni 1985, siehe Zusammenfassung	1-16			
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8, no. 122 (C-227), 8.Juni 1984 & JP,A,59 036177 (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 28.Februar 1984, siehe Zusammenfassung	1-16			

1...ernationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/04312

Feld I	Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 1 auf Blatt 1)
Gemäß A	rtikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:
1. <u>{</u>	Ansprüche Nr. veil Sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
[w	insprüche Nr. eil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, aß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. A	nsprüche Nr. eil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.
Feld II B	emerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)
Die interna	tionale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:
Fuer	weitere Informationen bitte siehe Beiblatt ./.
ı. X Di	a der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser ernationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.
2. D	a für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine sätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Internationale Recherchenbehörde nicht zur Zahlung einer solchen
Ge	buhr aufgefordert.
ınt	der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser ernationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren entrichtet worden d, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. Dec che faß	r Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recher- nbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen er- t
Benerkunger	Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt. Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/

Die verschiedenen Erfindungen sind :

- 1. Ansprüche 1-7 und 9-16 (teilweise): Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in der n = 2 und X einen Rest der Formel II ist, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, und ihre Verwendung als Lichtschutzmittel oder Stabilisatoren;
- 2. Ansprüche 1-7 und 9-16 (teilweise), sowie 8 : Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in der n > 2 und X den Rest eines Polyols ist, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, und ihre Verwendung als Lichtschutzmittel oder Stabilisatoren.

Begründung

Im Stand der Technik sind mehrere Bis(2-cyanacrylsäureester) bekannt (vgl. die im Teilbericht zitierten Entgegenhaltungen). Der beanspruchte Gegenstand stellt daher Lösungen zu den folgenden Aufgaben:

- 1. Bereitstellung weiterer Bis(2-cyanacrylsäureester), und
- 2. Bereitstellung von 2-Cyanacrylsäureester mehrwertiger Alkoholen.

Obwohl diese beiden Gruppen von Verbindungen als Alternative zu den bekannten Verbindungen angesehen werden können, können sie nicht als mit einer einzelnen, allgemeinen erfinderischen Idee verbunden angesehen werden.

Es wird ebenfalls auf die PCT Richtlinien für die Prüfung, Kapitel III, Absatz 7.4a hingewiesen : im vorliegenden Fall kann kein "wesentliches Strukturelement" für die ganze Formel (I) anerkannt werden.

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte onales Aktenzeschen
PCT/EP 95/04312

Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
22-03-65	GB-A-	1048348	
21-07-94	AU-B-	5714294	15-08-94
	CA-A-	2153342	21-07-94
	EP-A-	0682651	22-11-95
	PL-A-	310073	27-11-95
	AU-B-	5714194	15-08-94
	EP-A-	0682513	22-11-95
	WO-A-	9415590	21-07-94
	PL-A-	310072	27-11-95
		21-07-94 AU-B- CA-A- EP-A- PL-A- AU-B- EP-A- WO-A-	21-07-94 AU-B- 5714294 CA-A- 2153342 EP-A- 0682651 PL-A- 310073 AU-B- 5714194 EP-A- 0682513 WO-A- 9415590

Formblatt PCT/ISA/218 (Anhang Patenthimilia)(Juli 1992)